

Guest-host liquid crystal composition

Patent number: DE2950944
Publication date: 1980-07-10
Inventor: KOCH GENE CARL
Applicant: TIMEX CORP
Classification:
- international: C09K3/34
- european: C09B57/00; C09K19/60
Application number: DE19792950944 19791218
Priority number(s): US19780971625 19781220

Also published as:

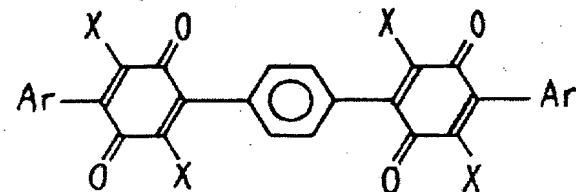
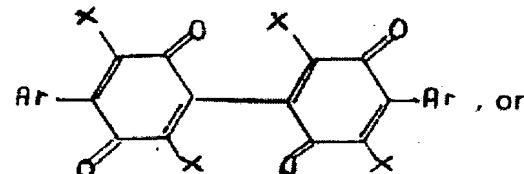
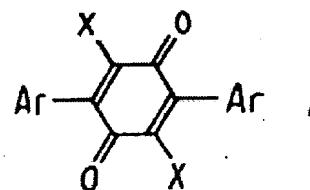
- JP55084383 (A)
- GB2041962 (A)
- FR2444703 (A1)
- CH645400 (A5)

Abstract not available for DE2950944

Abstract of corresponding document: **GB2041962**

Guest coloured material for use in an electro-optic liquid crystal composition has the formula:-

where Ar represents an aromatic (carbocyclic or heterocyclic) ring or ring system in each case, and X is generally a blocking substituent to ensure a linear molecular structure, although in some disclosed materials it is H.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑤ Int. Cl. 3 — Int. Cl.

Int. Cl. 2:

C 09 K 3/34

⑩ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 29 50 944 A 1

Offenlegungsschrift

29 50 944

Aktenzeichen:

P 29 50 944.2

Anmeldetag:

18. 12. 79

Offenlegungstag:

10. 7. 80

- ⑪
⑫
⑬
⑭

⑮ Unionspriorität:



20. 12. 78 V.St.v.Amerika 971625

- ⑯

Bezeichnung:

Elektrooptisches Material vom Wirts-Gast-Typ

- ⑰

Anmelder:

Timex Corp., Waterbury, Conn. (V.St.A.)

- ⑲

Vertreter:

Höger, W., Dr.-Ing.; Stellrecht, W., Dipl.-Ing. M.Sc.;
Grießbach, D., Dipl.-Phys. Dr.; Haacker, W., Dipl.-Phys.;
Böhme, U., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 7000 Stuttgart

- ⑳

Erfinder:

Koch, Gene Carl, Palo Alto, Calif. (V.St.A.)

DE 29 50 944 A 1

DR.-ING. DIPLO.-ING. M. SC. DIPLO.-PHYS. DR. DIPLO.-PHYS. DR. DIPLO.-PHYS. DR.
HÖGER - STELLRECHT - GRIESSBACH - HAECKER BOEHME

PATENTANWÄLTE IN STUTTGART

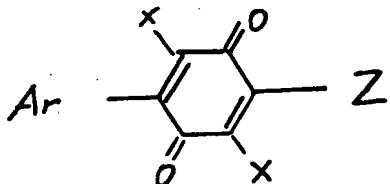
A 43 821 b
k - 177
12. Dezember 1979

Anmelder: Fa. Timex Corporation
Waterbury, Conn. 06720
USA

2950944

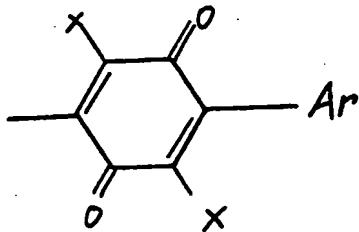
Patentansprüche

1. Elektrooptisches Material mit einem Flüssigkristallmaterial als Wirtsmaterial und mit einem dichroischen Farbstoff als Gastmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass als Farbstoff eine lineare, nicht kondensierte, aromatische Verbindung mit folgender Strukturformel vorgesehen ist:



wobei Ar für mindestens einen aromatischen Ring steht,
wobei X für einen eine lineare Molekularstruktur gewährleistenden Blockiersubstituenten steht und wobei Z für mindestens einen aromatischen Ring steht.

2. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Z für einen Verbindungsbestandteil mit folgender Strukturformel steht:



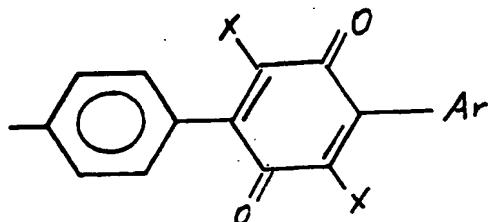
030028/0684

- 2 -

ORIGINAL INSPECTED

2950944

3. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass z für einen Verbindungsbestandteil mit folgender Strukturformel steht:



4. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die aromatischen Ringe des dichroischen Farbstoffs Heteroatome enthalten.

5. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Blockiersubstituent X des dichroischen Farbstoffs H, Cl, Br, F, eine Acyloxigruppe oder eine Alkoxigruppe vorgesehen ist.

6. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des dichroischen Farbstoffs zwischen 1 und 4 Gew.% beträgt.

7. Verwendung eines elektrooptischen Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in einer elektrooptischen Anzeigeeinheit mit zwei im Abstand voneinander angeordneten transparenten Substraten, deren einander zugewandte Flächen mit transparenten Elektroden versehen sind, zwischen denen das Material vorgesehen wird.

030028/0684

A 43 821 b
k - 177
12. Dezember 1979

Anmelder: Fa. Timex Corporation
Waterbury, Conn. 06720
USA

2950944

Elektrooptisches Material vom
Wirts-Gast-Typ

Die Erfindung betrifft ein elektrooptisches Material mit einem Flüssigkristallmaterial als Wirtsmaterial und mit einem dichroischen Farbstoff als Gastmaterial sowie die Verwendung eines solchen elektro-optischen Materials in einer elektro-optischen Flüssigkristallanzeigeeinheit.

Für eine Anzeigeeinheit, insbesondere eine Flüssigkristallanzeigeeinheit, sind die Helligkeit und der Kontrast wichtige charakteristische Eigenschaften. Es ist bekannt, dass man diese Eigenschaften dadurch verbessern kann, dass man in einem Flüssigkristallmaterial als Wirtsmaterial einen dichroischen Farbstoff als Gastmaterial löst.

Für verschiedene Anwendungszwecke wurden bereits viele Farbstoffe speziell entwickelt, beispielsweise zum Färben von Stoffen, zum Bedrucken von Textilien, zum Einfärben von Kunststoffen, zur photographischen Farbbildherstellung usw.

Damit die geforderten Eigenschaften, wie z. B. der Farbton und die Farbintensität, die Löslichkeit, die Affinität für das Trägermaterial, die chemische Widerstandsfähigkeit und die Verträglichkeit mit dem Medium, von dem die Farbe zugeführt wird, sowie die Molekularstruktur des Farbstoffs erreicht werden, wird dabei für jede Anwendung der Farbstoff jeweils speziell entwickelt. Bei Flüssigkristall-

030028/0684

- 4 -

2950944

anzeigeeinheiten gehören zu den wesentlichen Eigenschaften des Farbstoffs der Dichroismus, ein hoher Ordnungsbeiwert und die Löslichkeit in dem Flüssigkristallmaterial.

Dichroische Materialien zeigen eine optische Anisotropie, was bedeutet, dass Licht, dessen elektrische Vektorkomponente parallel zu einer bevorzugten Molekularachse des dichroischen Moleküls auftrifft, stärker absorbiert wird als Licht, dessen elektrische Vektorkomponente in Richtung einer anderen Achse liegt. Insbesondere wird bei positiven dichroischen Farbstoffen, wie sie Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind, Licht, welches auf das Farbstoffmolekül senkrecht zu dessen Längsachse auftrifft, stärker absorbiert als Licht, welches auf das Molekül parallel zu dessen Längsachse auftrifft.

Wenn ein solcher positiver dichroischer Farbstoff in einem nematischen, flüssig-kristallinen Wirtsmaterial gelöst wird, dann wird ein Fluchten der Längsachsen der einzelnen Farbstoffmoleküle mit dem nematischen Material erzwungen. Wenn nun das nematische Wirtsmaterial entweder durch ein von aussen angelegtes elektrisches Feld oder durch vorgegebene Grenzflächenbedingungen in der Anzeigeeinheit ausgerichtet wird, dann sich die Farbstoffmoleküle gezwungen, dieselbe Orientierung wie die flüssigen Kristalle einzunehmen. Dieser Effekt wird bei Wirts-Gast-Anzeigeeinheiten durch Vorgabe bestimmter Grenzflächenbedingungen nutzbar gemacht, indem man durch winkelmäßig ausgerichtetes Niederschlagen einer Siliciumoxidschicht, beispielsweise eine solche Ordnung der Molekularstruktur erzwingt, dass die Längsachsen der Farbstoffmoleküle eine erste Lage einnehmen, aus der sie durch Anlegen eines elektrischen Feldes in eine dazu senkrechte

- 5 -

030028/0684

A 43 821 b
k - 177
12. Dezember 1979

10.10.79
- 5 -

2950944

Lage verdrehbar sind, um hierdurch die Lichtabsorptions-eigenschaften der Anzeigeeinheit zu ändern.

Damit eine solche Anzeigeeinheit mit einem Wirts-Gast-Flüssigkristallmaterial einwandfrei arbeitet, müssen die Farbstoffmoleküle gut mit dem als Wirtsmaterial dienenden nematischen Flüssigkristallmaterial fluchten.

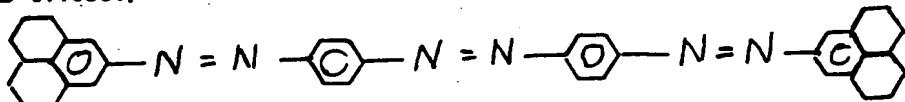
Das Ausmaß, in dem eine solche fluchtende Ausrichtung erreicht wird, ermittelt man im allgemeinen, indem man eine Wirts-Gast-Lösung (aus einem Farbstoff und einem nematischen Flüssigkristallmaterial) mit Hilfe eines elektrischen Feldes so ausrichtet, dass die Absorption von polarisierten Lichtstrahlen, deren elektrische Vektoren parallel bzw. senkrecht zur Längsachse der Farbstoffmoleküle verlaufen, gemessen und verglichen werden kann. Das Ausmaß der fluchtenden Ausrichtung kann dann als Ordnungsbeiwert S angegeben werden, wobei folgende Gleichung gilt:

$$S = \frac{A_{11} - A_1}{A_{11} + A_1}$$

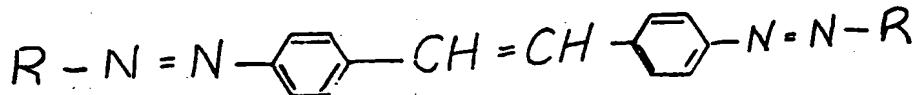
wobei A_{11} und A_1 der Absorption für polarisiertes Licht entsprechen, dessen elektrischer Vektor in Richtung der Längsachse bzw. senkrecht zur Längsachse liegt. Der Ordnungsbeiwert ist dabei jedoch nicht nur von dem Ausmaß der fluchtenden Ausrichtung der Farbstoffmoleküle bezüglich des nematischen Materials abhängig sondern auch von der intrinsischen optischen Anisotropie der Farbstoffmoleküle und dem Ordnungsbeiwert des als Wirtsmaterial dienenden nematischen Materials selbst.

2950944

Untersuchungen von dichroischen Farbstoffen zur Verwendung in Flüssigkristallanzeigeeinheiten vom Wirts-Gast-Typ haben gezeigt, dass im allgemeinen bei längeren und einer stärker ausgeprägte Stabform aufweisenden Farbstoffmolekülen mit einer höheren Wahrscheinlichkeit für einen höheren Ordnungsbeiwert zu rechnen ist. Beispielsweise sind eine Sorte von Farbstoffen, bei denen ausreichend hohe Ordnungsbeiwerte erreichbar sind, um Anzeigeeinheiten mit gut sichtbarer Anzeige zu erhalten, die Azo-Farbstoffe, welche beispielsweise folgende Strukturformel aufweisen können (vergl. US-PS 4116861):



Ein anderer Farbstoff, mit dem ein ausreichend hoher Ordnungsbeiwert erreichbar sein könnte, ist beispielsweise ein dichroischer Farbstoff auf der Basis von Stilben, welcher beispielsweise folgende Strukturformel haben kann:



Die Löslichkeit des dichroischen Farbstoffs im Flüssigkristallmaterial muß ausreichend hoch sein, damit dünne Schichten, beispielsweise mit einer Stärke zwischen 10 und 15 µm in ihrem einen ausgerichteten Zustand eine angemessene Lichtabsorption aufweisen.

Flüssigkristall/Farbstoff-Mischungen für elektro-optische Anzeigeeinheiten sind beispielsweise in den US-PSen 3 499 702, 3 579 044, 3 703 329, 3 837 730, 3 864 022, 3 960 750, 3 960 751, 4 032 219 und 4 032 470 beschrieben.

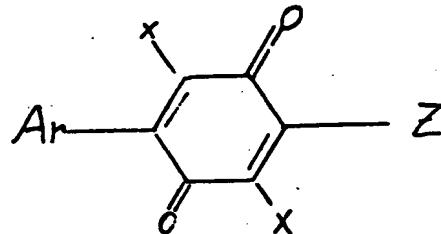
030028/0684

2950944

Ausgehend vom Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein elektrooptisches Material anzugeben, welches ein Flüssigkristallmaterial als Wirtsmaterial aufweist, mit dem ein dichroischer Farbstoff als Gastmaterial gemischt wird, wobei Farbstoffmoleküle angestrebt werden, die zur Erzielung eines hohen Ordnungsbeiwerts lang und stabförmig ausgebildet sind und die in für Anzeigezwecke angemessener Weise in den üblicherweise verwendeten Flüssigkristallmaterialien lösbar sind.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung eines solchen verbesserten elektro-optischen Materials in einer verbesserten elektro-optischen Anzeigeeinheit.

Die gestellte Aufgabe wird durch ein elektro-optisches Material der eingangs beschriebenen Art gelöst, welches gemäß der Erfindung dadurch gekennzeichnet ist, dass als Farbstoff eine lineare, nicht kondensierte, aromatische Verbindung mit folgender Strukturformel vorgesehen ist:



wobei AR für mindestens einen aromatischen Ring steht,
wobei X für einen eine lineare Molekularstruktur gewährleistenden Blockiersubstuenten steht und wobei Z für mindestens einen aromatischen Ring steht.

Als Flüssigkristallmaterial können dabei erfindungsgemäß bekannte Materialien, wie nematische und cholesterische Flüssigkristalle und deren Mischungen, verwendet werden,

2950944

während die Ar-Komponente des dichroischen Farbstoffs ein mono- oder polzyklisches aromatisches Ringsystem sein kann, welches ein oder mehrere zusätzliche chinoide Ringe in Paraposition und/oder Heteroatome aufweisen kann, wobei als Blockiersubstituent einer der folgenden Stoffe verwendet werden kann: Cl, Br, F, H, eine Acyloxigruppe oder eine Alkoxigruppe.

Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung werden nachstehend anhand einer Zeichnung noch näher erläutert, deren einzige Figur einen Querschnitt durch eine elektro-optische Anzeigeeinheit zeigt.

Die in der Zeichnung gezeigte, für die Verwendung in Verbindung mit einem erfindungsgemäßen elektrooptischen Material typische Anzeigeeinheit weist zwei transparente Substrate 2 und 4 aus Glas oder einem anderen transparenten Material auf, die mit transparenten, leitfähigen Oxidelektroden 6 bzw. 8 versehen sind. Die Elektroden 6 und 8 können beispielsweise aus Zinnoxid, Indiumoxid oder Mischungen dieser Oxide bestehen. Auf die Oxidelektroden ist durch Aufdampfen oder auf andre Weise jeweils eine die Ausrichtung des Emissigkristallmaterials fördernde Schicht 10 bzw. 12 aufgebracht, beispielsweise eine dünne Siliciumoxid-schicht, die unter einem Winkel von 60° aufgedampft ist. Distanzelemente 14 und 16 aus einer Glasfritte halten die Substrate 2 und 4 in einem vorgegebenen Abstand voneinander und vervollständigen die Anzeigeeinheit. Die Anzeigeeinheit wird bei erhöhter Temperatur "gebrannt", um die Glasfritte zu schmelzen und eine mit Ausnahme einer Einfüllöffnung geschlossene Zelle zu erhalten. Das elektrooptische Material gemäß der Erfindung wird durch die Einfüllöffnung in den Zwischenraum 18 zwischen den Substraten 2, 4 eingefüllt, woraufhin dann die Einfüllöffnung dichtend verschlossen wird. Die Elektroden 6 und 8 werden ferner mit einer geeigneten äusseren Schaltung verbunden, mit deren Hilfe zwischen den Elektroden das gewünschte elektrische Feld

030028/0684

2950944

erzeugt werden kann, um die Flüssigkristallmoleküle des Wirtsmaterials zu drehen und damit zwangsläufig auch die dichroischen Farbmoleküle des Gastmaterials um die Lichtabsorptionseigenschaften der Anzeigeeinheit zu verändern.

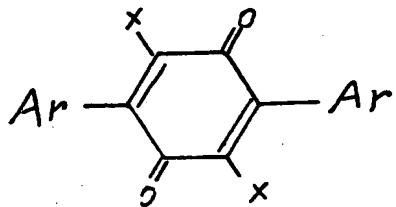
Das elektrooptische Material gemäß der Erfindung besteht also aus einem Flüssigkristallmaterial als Wirtsmaterial und einem damit gemischten dichroischen Farbstoff als Gastmaterial. Vorzugsweise ist das Flüssigkristallmaterial ein nematisches Material mit hoher positiver dielektrischer Anisotropie; je nach dem elektro-optischen Effekt, welcher ausgenutzt werden soll, können aber auch andere Flüssigkristallmaterialien, insbesondere cholesterische Flüssigkristallmaterialien verwendet werden. Nematische Flüssigkristalle mit niedrigem Schmelzpunkt, wie z. B. p-Alkoxibenzylden-p'-Alkylaniline und deren Mischungen mit anderen Flüssigkristallen und Mischungen von p-Alkoxi- oder Acyloxibenzyliden-p'-Zyananilinen mit einem Übergangstemperaturbereich im Bereich der Raumtemperatur sind geeignet. Andere nematische Flüssigkristalle, die für die Herstellung eines erfindungsgemäßen elektro-optischen Materials geeignet sind, sind beispielsweise (jedoch nicht ausschließlich) gewisse Ester (wie sie von den Firmen Merck und Hoffmann LaRoche hergestellt werden), gewisse Biphenyle (wie sie von der Fa. BDH Ltd. hergestellt werden) sowie Phenylcyclohexane und Azoxiverbindungen (wie sie von der Fa. Merck hergestellt werden) usw. Geeignete cholesterische Flüssigkristalle können hergestellt werden, indem man den oben genannten nematischen Flüssigkristallen optisch aktive Verbindungen zusetzt.

Bei der Herstellung einer elektro-optischen Anzeigeeinheit gemäß der Erfindung sollten die Flüssigkristallmaterialien

2950944

ausserordentlich stark gereinigt werden, um ionische und nicht-ionische Verunreinigungen zu entfernen, welche durch Reaktion mit den Flüssigkristallmaterialien diese verschlechtern bzw. zerstören könnten, beispielsweise durch Zersetzung, durch Transsubstitutionsreaktionen usw.. Bei für den Vertrieb geeigneten Anzeigeeinheiten sollten die Flüssigkristallmaterialien so gereinigt werden, dass ihr Widerstand mindestens 10^4 $\Omega\text{hm}\cdot\text{cm}$ beträgt.

Ein wesentliches Merkmal der Erfindung besteht darin, dass der als Gattmaterial verwendete dichroische Farbstoff eine lineare, nicht kondensierte aromatische Verbindung ist, welche in ihrer Molekularstruktur als farberzeugende oder chromophore Gruppe mindestens einen chinoiden Ring enthält, so dass sich für den Farbstoff insgesamt folgende Strukturformel ergibt:

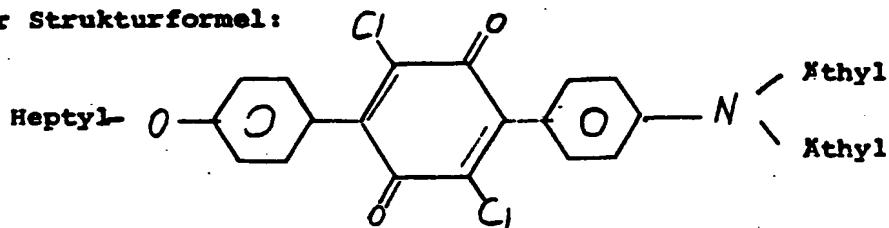


wobei Ar für ein mono- oder polyzyklisches aromatisches Ring-
system, welches ein oder mehrere zusätzliche chinoide Ringe
in der Paraposition enthalten kann und welches ausserdem
Heteroatome enthalten kann, und wobei X für einen Blockier-
substituenten steht, der eine lineare Molekularstruktur
gewährleistet. Als Blockiersubstituent X kommt dabei einer
der folgenden Stoffe in Frage: Cl, Br, F, H und eine Acyloxi-
oder Alkoxi-Gruppe. Im allgemeinen kann man die Farbstoff-
verbindung, für die die oben wiedergegebene Strukturformel
gilt, als 2,5-Diaryl-1,4-Benzochinon bezeichnen. Die vorteil-
haften Eigenschaften von Farbstoffen dieses Typs sind auf
deren längliche stabförmige Struktur zurückzuführen, die zu

030028/0684

einem hohen Ordnungsbeiwert und damit zu einem verbesserten Kontrast führt, sowie auf den Chinoidring als farberzeugende Gruppe. Farbstoffe der betrachteten Art sind im allgemeinen in allen gewöhnlich verwendeten nematischen Flüssigkristallen lösbar, die teilweise oben aufgeführt wurden, und verleihen der Lösung, in der sie vorhanden sind (je nach dem, welche spezielle Farbstoffverbindung im Einzelfall verwendet wird) eine Reihe von verschiedenen Farben, zu denen gelb, rot, grün, purpur usw. gehören, wenn das einfallende Licht senkrecht zu den Längsachsen der Farbmoleküle ausgerichtet ist. Andererseits erscheinen die Lösungen farblos, wenn das Licht parallel zu den Längsachsen der Farbmoleküle einfällt.

Ein Beispiel eines dichroischen Farbstoffs gemäß der Erfindung, bei dem die Komponente Ar keine zusätzlichen Chinoidringe aufweist, ist das 2-(4-Heptyloxiphenyl)-5-(4(N,N-diäthylamino)Phenyl)-3,6-Dichlorbenzo-4-Chinon mit folgender Strukturformel:



Dieser dichroische Farbstoff kann beispielsweise durch folgende zwei Schritte umfassende Synthese hergestellt werden:

Schritt A: 2-(4-Heptyloxiphenyl)-3,6-Dichlorbenzo-4-Chinon:
34g (0,16 Mol) von 4-Heptyloxianilin werden in 51 ml konzentrierter Salzsäure gelöst. Die Lösung wird mit 25 ml destilliertem Wasser verdünnt und in einem Eisbad auf 5°C abgekühlt. Die Lösung wird mit einer Paste behandelt, welche aus 12,9 g Natriumnitrid in 36 ml. Wasser besteht, wobei heftig umgerüttelt wird. Wenn die Diazotisierung abgeschlossen ist, wird

2950944

das Reaktionsprodukt gleichzeitig mit 28,4 g Natriumazetat in 50 ml Wasser unter Umrühren einer Lösung zugesetzt, welche aus 25 g (0,14 Mol) von 2,5 Dichlorbenzo-4-Chinon in 780 ml Methanol und 210 ml Diäthyläther besteht, wobei zum Spülen zusätzlich 25 ml Wasser zugesetzt werden. Diese Mischung wird für die Dauer von zwei Stunden umgerührt, woraufhin 400 ml des Lösungsmittels abgezogen und 200 ml kochendes Wasser zugesetzt werden. Diese Lösung wird dann zum Kochen gebracht und im heißen Zustand gefiltert. Beim Abkühlen Fallen aus dem Filtrat orangefarbene Kristalle aus, die durch Filtration gesammelt werden. Das ausgefällte Produkt liefert bei Anwendung des TLC-Verfahrens nur einen Punkt. Der rote Teer, welcher bei der ersten Filtration gesammelt wurde, erwies sich überwiegend als Produktmaterial, welches mit etwas Heptyloxiphenylchinon gemischt wird. Dieses Material wurde durch Rekristallisation in einem Äthanol/Wasser-gemisch gereinigt.

Schritt B: 2-(4-Heptyloxiphenyl)-5-(4-N,N-Diäthylamino)phenyl)-3,6-Dichlorbenzo-4-Chinon:

16 g (0,089 Mol) des N, N-Diäthyl-p-Phenyldiamins wurden 20 ml konzentrierter Salzsäure zugesetzt, worauf eine Abkühlung der Mischung in einer Eis/Salz-Kältelelösung auf -5°C erfolgte. Anschliessend erfolgte eine Diazotisierung mit einer Paste aus 7 g Natirumnitrid in 20 ml Wasser. Nach dem Abschluss der Diazotisierung wurde eine ausreichende Menge an Natriumazetat zugesetzt, um die Lösung zu einer neutralen Lösung zu puffern. Die gepufferte Diazolösung wurde dann unter heftigem Umrühren einer Lösung von 4g (0,011 Mol) des Heptyloxiphenylchinons (Verbindung gemäß Schritt A) in 400 ml Äthanol und 200 ml Diäthyläther zugesetzt. Dabei wurde eine rote Lösung erhalten.

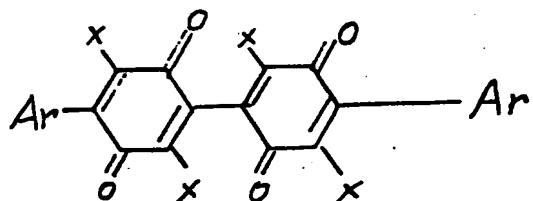
030028/0684

2950944

ten, die sofort zu dunkeln begann, wobei Stickstoffblasen entstanden. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht stehen gelassen und dann mit dem gleichen Volumen an Wasser verdünnt. Anschliessend wurde aus der Lösung der Alkohol und der Xther im Vakuum abgezogen. Aus dem Rückstand wurde mittels Methylchlorid ein Auszug hergestellt. Der Auszug bzw. Extrakt wurde getrocknet und abgelöst, um ein Rohprodukt zu erhalten. Eine Grobreinigung dieses Rohproduktes erfolgte in einer offenen Silicagelsäule unter Verwendung von 5 % Diäthyläther in Hexan als Lösungsmittel. Das bei diesem Schritt erhaltene Material wurde dann weiter gereinigt, wobei ein vorbereitender Flüssigchromatograph des Typs Prep 500 der Fa. Water Associates verwendet wurde und wobei der Standardsilikatpatrone des Typs Prep Pak und mit einem Lösungsmittel aus 2 % Äthyläther und 98% Hexan gearbeitet wurde. Die Reinheit der Verbindung wurde in einem Dünnschichtchromatographen überwacht. Der Schmelzpunkt lag bei -114°C.

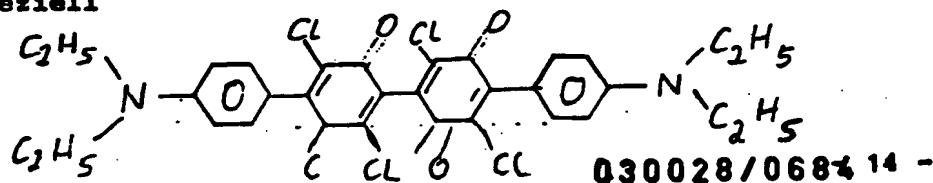
Ein Beispiel für einen dichroischen Farbstoff für ein Material gemäß der Erfindung, bei dem die Ar-Komponente in der Paraposition einen zusätzlichen Chinoidring aufweist, ist das 5,5'-di 4-(N,N-Diäthylamino)Phenyl-3,3', 6,6'-Tetrachlor-2,2'-Bibenzo-4-Chinonyl mit folgender Strukturformel:

a (allgemein)



bzw.

b) speziell



2950944

Typischerweise erfolgt die Synthese einer solchen Verbindung ebenfalls in zwei Schritten, nämlich wie folgt:

Schritt A: 3,3', 6,6'-Tetrachlor-2,2'-Bibenzo-4-Chinonyl:

10 g von 2,5-Dichlorhydrochinon-Dimethyläther werden in 125 ml Eisessig unter Röhren gelöst. 15 ml. einer Natrium-Dichromatlösung (Konzentration 6N) werden der Lösung innerhalb eines Zeitraums von 10 Minuten tropfenweise zugesetzt. Die Dichromatfarbe geht dabei sofort verloren, während sich eine grüne Farbe entwickelt. Ausserdem wird die Lösung sehr warm. Die Lösung wird dann noch für 10 Minuten umgerührt und dann auf 100 g einer Eis/Wasser-Mischung gegossen. Dabei bildet sich ein rotes Präzipitat, welches durch Filtern gesammelt und ausgewaschen wird. Das Produkt Dichinon wird aus einer minimalen Menge von Athylalkohol rekristallisiert, um lange rote Nadeln zu erhalten. (Schmelzpunkt -129°C mit beträchtlicher Sublimation und polymorphem Verhalten vor dem Übergang in die flüssige Phase.)

Schritt B: 5,5'-Di 4-(N,N-Diäthylamin)Phenyl-3,3', 6,6'-Tetrachlor-2,2'-Bibenzo-4-Chinonyl:

3,1 g (0,028 Mol) von N,N-Diäthylphenyldiamin wurden tropfenweise in 5 ml Salzsäure eingebracht. Das Amin wurde durch Zusatz einer Paste unter heftigem Umrühren diazotisiert, welche aus 1,33 g Natriumnitrid in 5 ml Wasser bestand. Nach Abschluß der Diazotisierung wurde eine ausreichende Menge an Natriumazetat zugesetzt, um die Lösung auf einen pH-Wert von etwa 7 zu puffern. Die gepufferte Diazolösung wurde sofort einer Lösung von 4,9 g (0,014 Mol) Dichinon (Verbindung gemäß Schritt A) in 300 ml Athanol und 250 ml Diäthyläther zugesetzt. Das Reaktionsgemisch begann sofort zu dunkeln

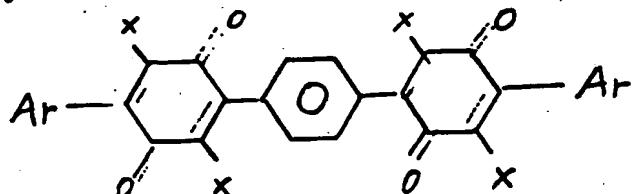
030028/0684

- 15 -

2950944

und das Lösungsmittel wurde nach 30 Minuten im Vakuum von dem Gemisch abgezogen. Wenn man das Produkt für eine längere Zeit den Reaktionsbedingungen aussetzte, dann führte dies zu einer Verschlechterung und zu einer Verringerung der Ausbeute. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird in 50 ml Methylenchlorid gelöst und mit dem Methylenchlorid als Lösungsmittel durch eine Silikagelsäule geleitet, um Teere und andere grobe Verunreinigungen zu entfernen. Das bei diesem Schritt erhaltenen blaue Rohprodukt wurde ferner unter Verwendung eines vorbereiteten Flüssigkeitschromatographen des Typs Prep 500 der Fa. Waters Assoc. unter Verwendung der Standard Prep Pak Silica-Patrone gereinigt, wobei als Lösungsmittel ein Gemisch aus 15 % Diäthyläther und 85 % Hexan verwendet wurde. Die Reinheit der Verbindung wurde mittels eines Dünnschichtchromatographen überwacht. Die Ausbeute betrug 0,3 g des hochreinen Farbstoffs (Ausbeute 3,9 %). Der Schmelzpunkt lag zwischen -128 und -130°C, wobei vor dem Schmelzen eine Erweichung eintrat.

Ein weiteres Beispiel eines dichroischen Farbstoffs für ein elektrooptisches Material gemäß der Erfindung, bei dem die Ar-Komponente in der Paraposition einen zusätzlichen Chinoidring enthält, kann als 1,4-di(5 Arylbenzo-4-Chinon-2yl) Benzen mit folgender Strukturformel bezeichnet werden:



wobei Ar für einen mono- oder polzyklischen aromatischen Ring mit oder ohne Heteroatome steht und wobei X, wie oben

2950944

beschrieben, für einen Blockiersubstituenten steht.

Die dichroischen Farben der vorstehend betrachteten Art können mit nematischen oder anderen Flüssigkristallen gemischt werden, um diesen bei bestimmten Zuständen der Ausrichtung eine charakteristische Farbe zu verleihen. Die genaue Menge der dem Flüssigkristallmaterial zuzusetzenden Farbe hängt von der Löslichkeit der Farbe in dem Flüssigkristallmaterial und von der gewünschten Farbintensität ab. Im allgemeinen enthält ein elektro-optisches Material gemäß der Erfindung zwischen etwa 1 und 4 Gew.-% des dichroischen Farbstoffs.

Beispielsweise wurde eine zuverlässig arbeitende Anzeigeeinheit hergestellt, bei der eine Lösung von 3 Gew.-% von 2,5-di(4-Heptyloxiphenyl)-3,6-Dichlorbenzo-4-Chinon in einer Flüssigkristallmischung verwendet wurde, welche folgende Bestandteile enthielt: 42 % 4-Heptyl-4'-Zyanbiphenyl, 23 % 4-Octyloxi-4'-Zyanbiphenyl, 19 % 4-Pentyloxi-4'-Zyanbiphenyl und 16 % 4-Heptyloxi-4' Zyanbiphenyl.

Eine Anzeigeeinheit der oben beschriebenen Art mit einem Abstand von 12 µm zwischen den Substraten 2, 4 wurde mit diesem Material gefüllt und arbeitete mit einer Spannung von 3 V_{eff}. Bei dieser Anzeigeeinheit wurden weiße Symbole vor einem gelben Hintergrund erhalten.

Eine ähnliche Mischung mit einem Anteil von 3 Gew.-% von 2-(4-Heptyloxiphenyl)-5-(4-(N,N-Diäthylamino)Phenyl)-3,6-Dichlorbenzo-4-Chinon wurde in eine entsprechende Anzeigeeinheit eingefüllt und mit einer Spannung von 3 V_{eff} betrieben, wobei weiße Symbole vor einem grünen Hintergrund angezeigt wurden.

A 43 821
k - 177
12. Dezember 1979

- 17 -

2950944

In der nachfolgenden Tabelle ist eine Anzahl bevorzugter
dichroischer Farbstoffe für ein elektro-optisches Material
gemäß der Erfindung zusammengestellt:

- 18 -

030028/0684

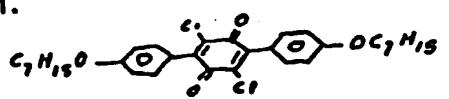
A 43 821 b
k-166
12. Dezember 1979

- 18 -

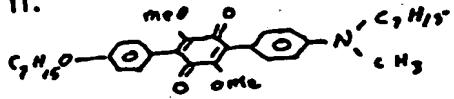
2950944

Tabelle

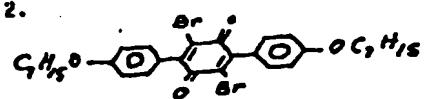
1.



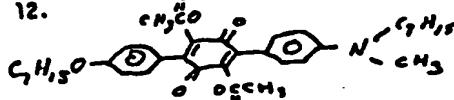
11.



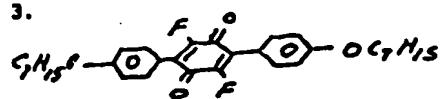
2.



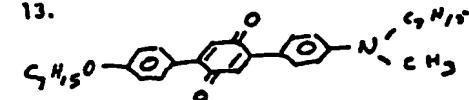
12.



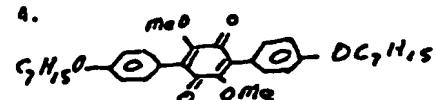
3.



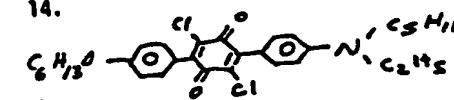
13.



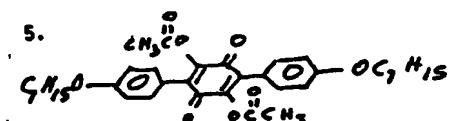
4.



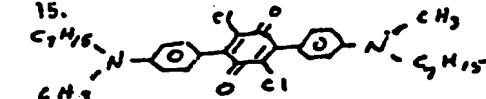
14.



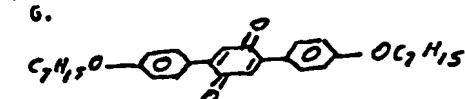
5.



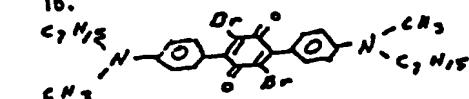
15.



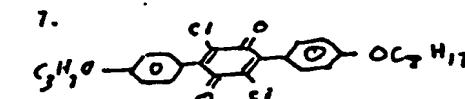
6.



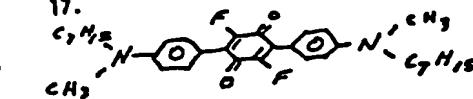
16.



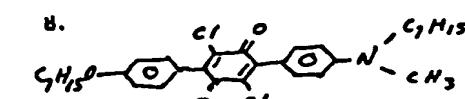
7.



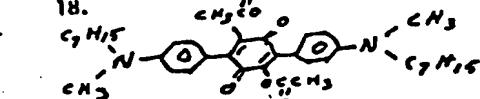
17.



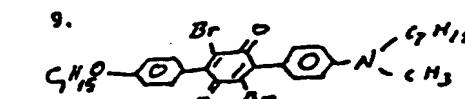
8.



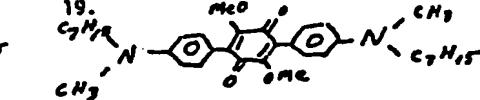
18.



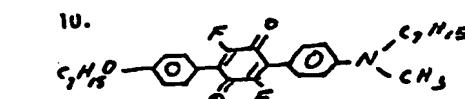
9.



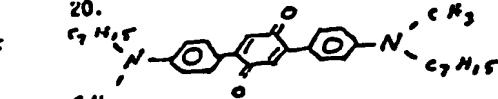
19.



10.



20.



- 19 -

030028/0684

-17-

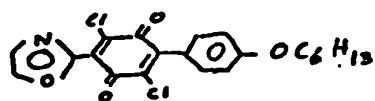
COPY

A 43 821 b
X-166
12. Dezember 1979

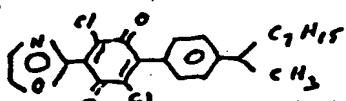
- 19 -

2950944

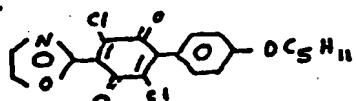
21.



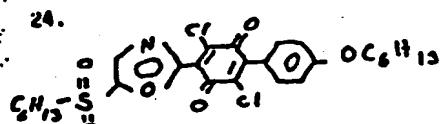
22.



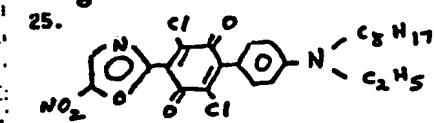
23.



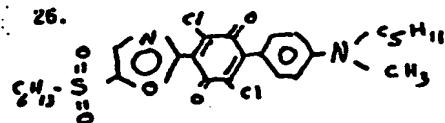
24.



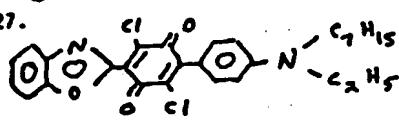
25.



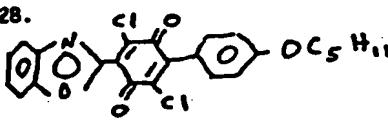
26.



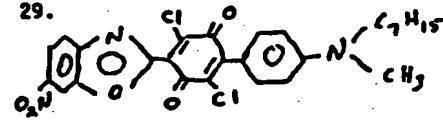
27.



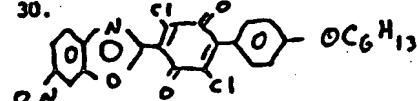
28.



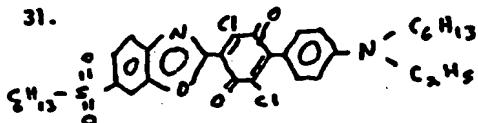
29.



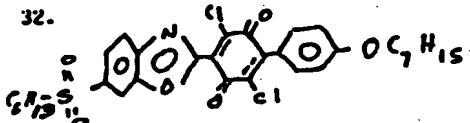
30.



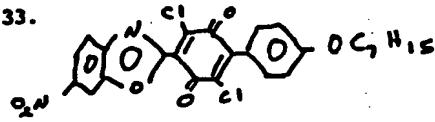
31.



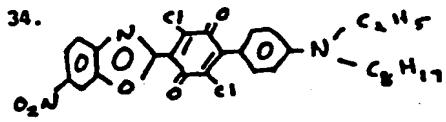
32.



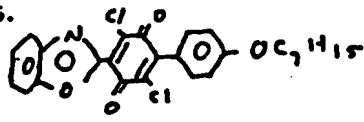
33.



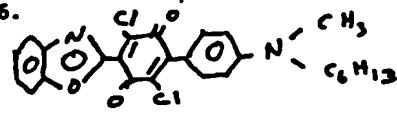
34.



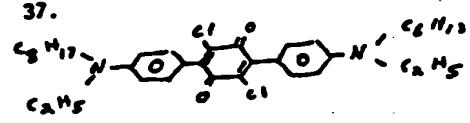
35.



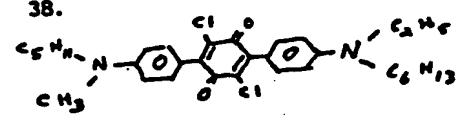
36.



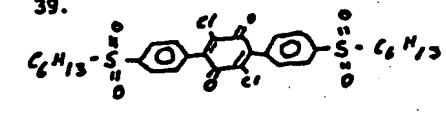
37.



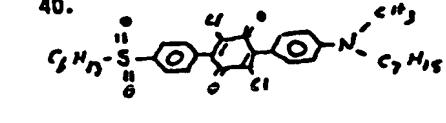
38.



39.



40.



- 20 -

030028/0684

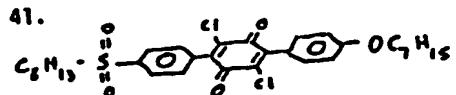
COPY

A 43 821 b
k.-166
12. Dezember 1979

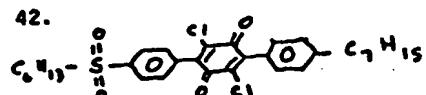
- 20 -

2950944

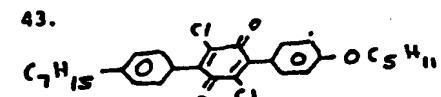
41.



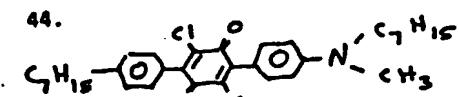
42.



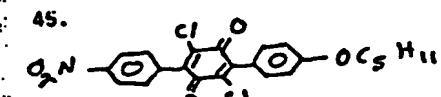
43.



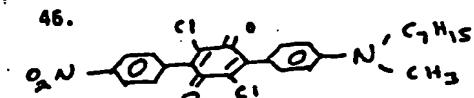
44.



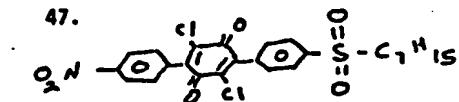
45.



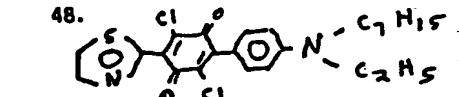
46.



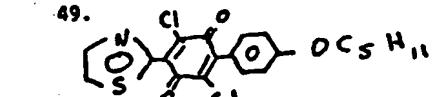
47.



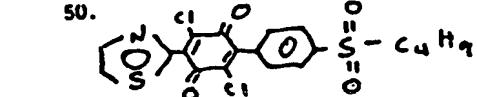
48.



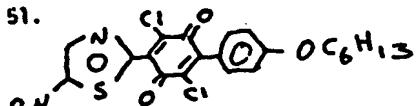
49.



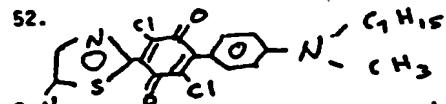
50.



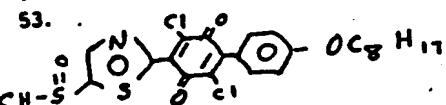
51.



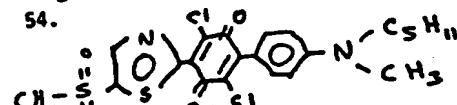
52.



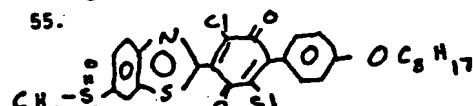
53.



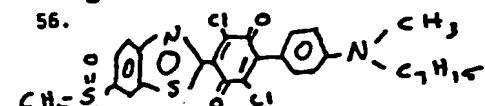
54.



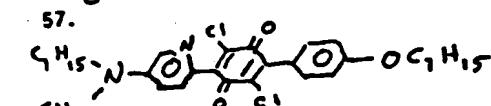
55.



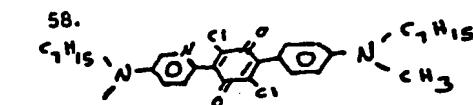
56.



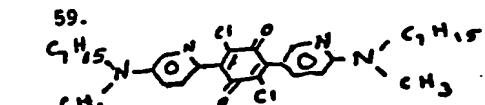
57.



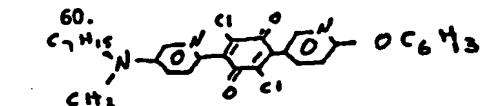
58.



59.



60.

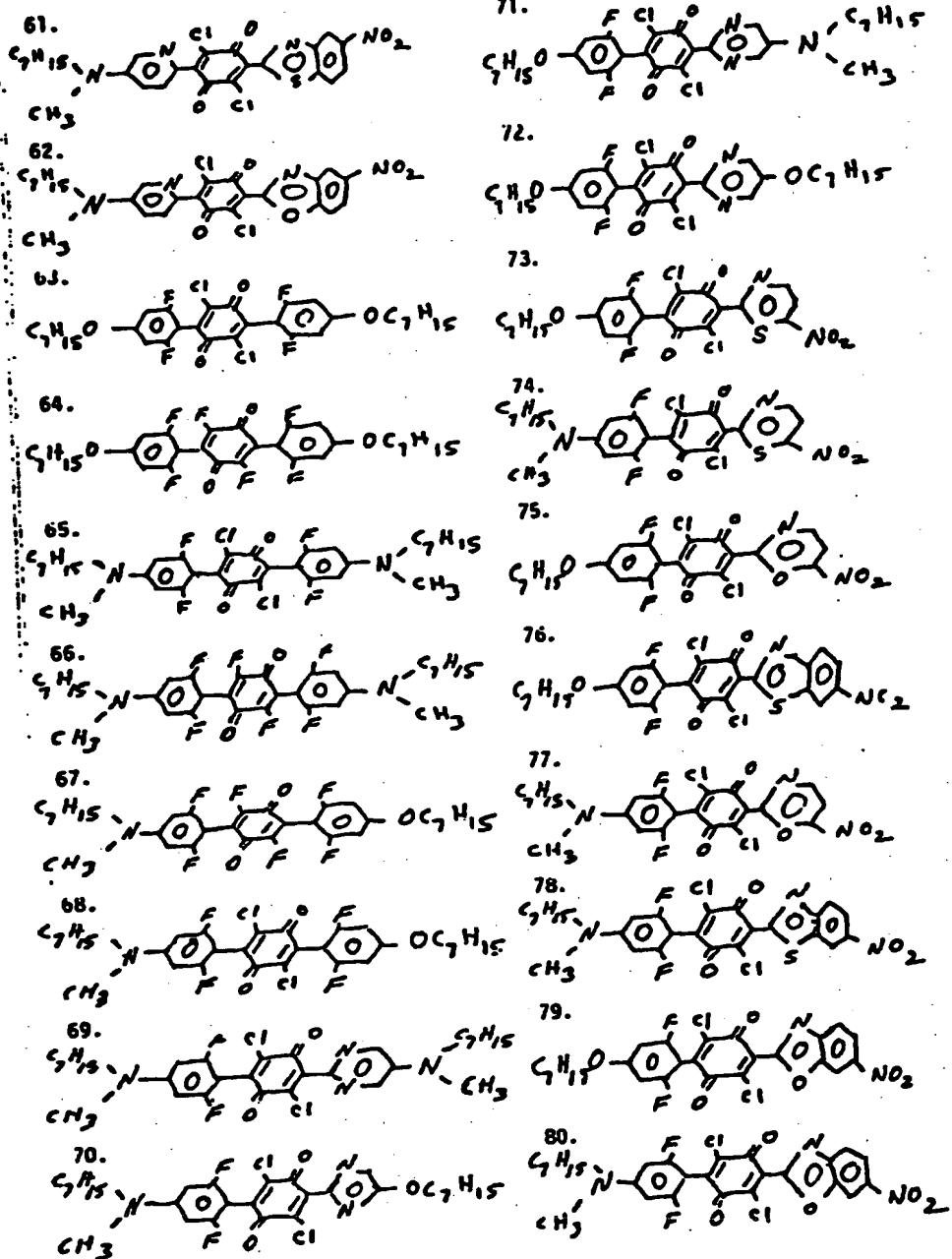


- 21 -

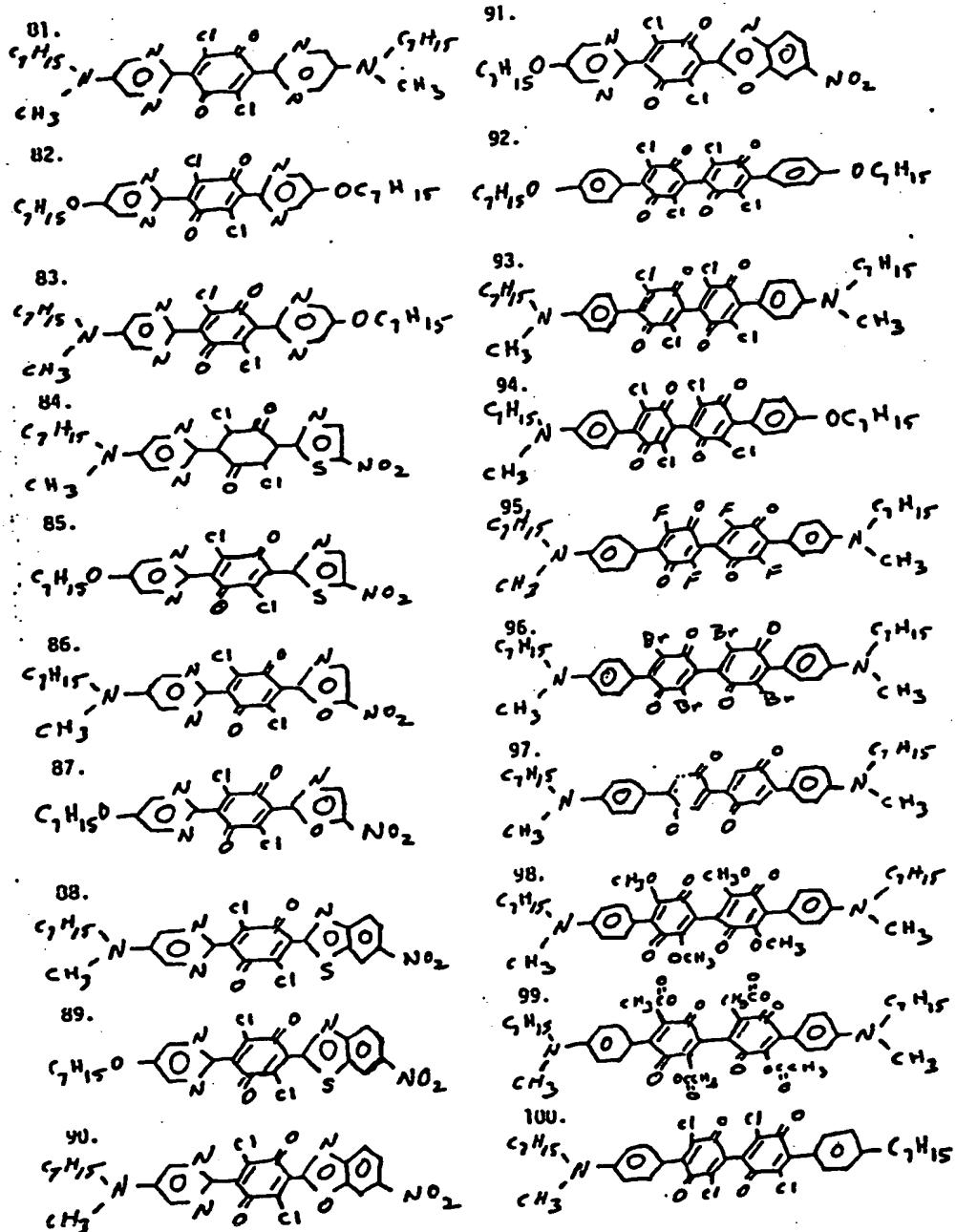
030028/0684

COPY

2950944



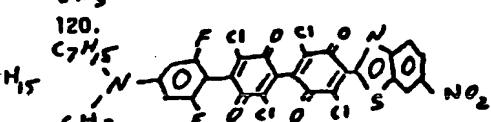
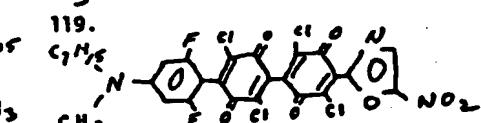
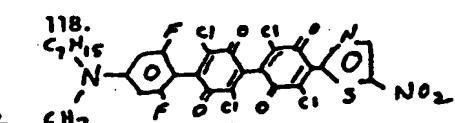
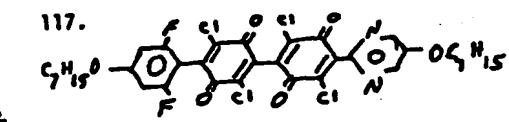
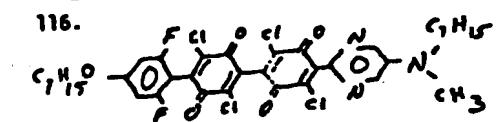
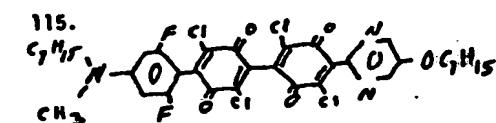
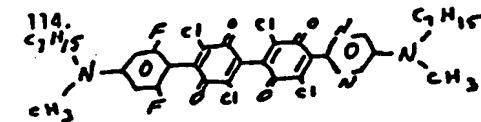
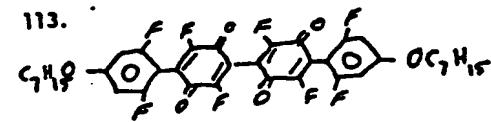
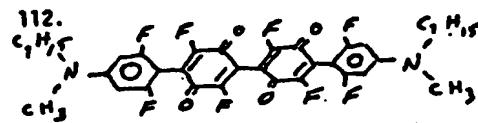
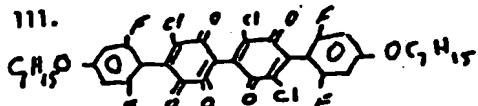
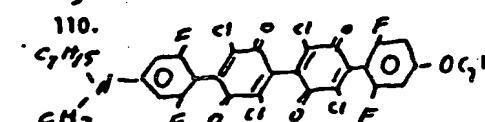
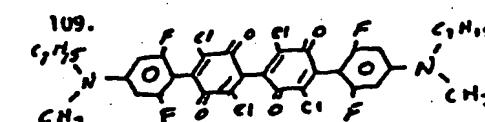
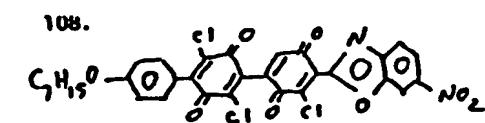
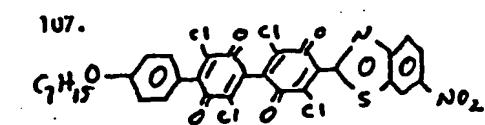
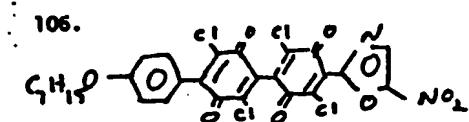
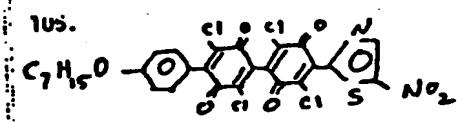
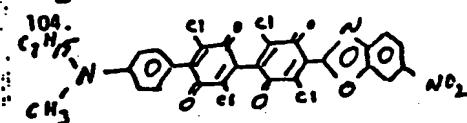
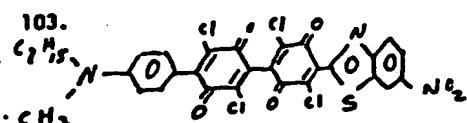
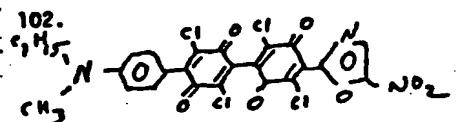
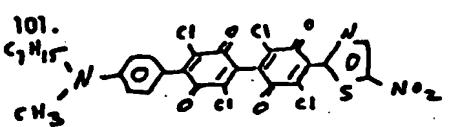
2950944



030028/0684

COPY

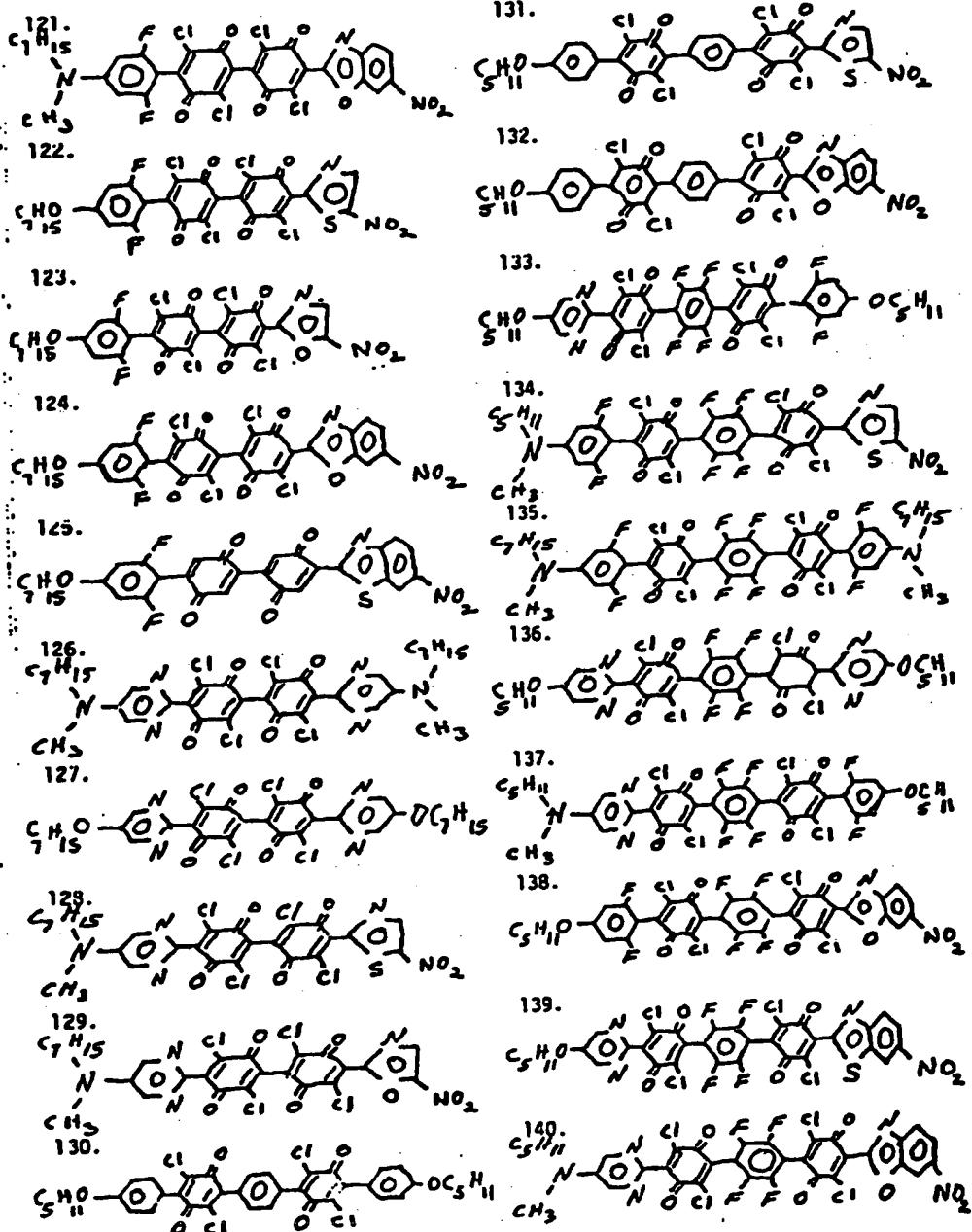
2950944



A 43 821 b
k-166
12. Dezember 1979

- 24 -

2950944



- 25 -

030028/0684

COPY

A 43 821 b
k - 177
12. Dezember 1979

- 25 -

2950944

Während vorstehend bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung erläutert wurden, versteht es sich, dass die Erfindung keineswegs auf diese Ausführungsbeispiele beschränkt ist. Vielmehr stehen dem Fachmann, ausgehend von den Ausführungsbeispielen, zahlreiche Möglichkeiten für Änderungen und/oder Ergänzungen zu Gebote, ohne dass er dabei den Grundgedanken der Erfindung verlassen müste.

Insbesondere ergibt sich aus der Beschreibung, daß Gegenstand der Erfindung nicht nur das elektrooptische Material und dessen Verwendung sind, sondern letztlich auch eine Anzeigeeinheit gemäß der Zeichnung, die mit dem erfindungsgemäßen elektrooptischen Material gefüllt ist.

030028/0684

COPY

- 26 -

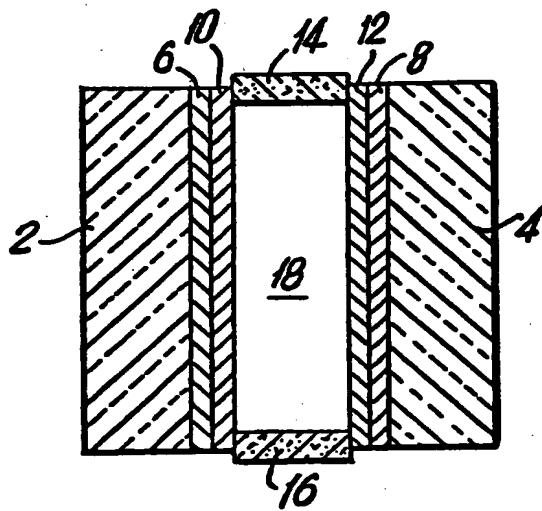
Leerseite

-27-

Nummer:
Int. Cl.3:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

29 50 944
C 08 K 3/34
18. Dezember 1979
10. Juli 1980

2950944



030028/0684

Timex Corporation, Waterbury, Conn. 06720, USA

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.